



## ZAŚWIADCZENIE

Andrzej Krueger, Kędzierzyn-Koźle, Polska; Bogusław Tkacz, Kędzierzyn-Koźle, Polska; Winicjusz Stanik, Kraków, Polska; Leszek Ziemiański, Kraków, Polska; Kazimierz Chłobowski, Kraków, Polska; Kazimierz Szymański, Kędzierzyn-Koźle, Polska; Ryszard Kościuk, Kędzierzyn-Koźle, Polska; Władysław Millan, Kędzierzyn-Koźle, Polska; Anna Rzodeczko, Kędzierzyn-Koźle, Polska; Jan Poskrobko, Kędzierzyn-Koźle, Polska; Wojciech Balcerowiak, Kędzierzyn-Koźle, Polska; Jerzy Jasienkiewicz, Kędzierzyn-Koźle, Polska;

Petro Carbo Chem S. A., Gliwice, Polska

złożyli w Urzędzie Patentowym Rzeczypospolitej Polskiej  
dnia 18 stycznia 2000r. podanie o udzielenie patentu na wynalazek  
pt. „Sposób otrzymywania komponentów pakietu dodatków do paliw silnikowych „

Dołączone do niniejszego zaświadczenia opis wynalazku, zastrzeżenia patentowe  
i rysunki są wierną kopią dokumentów złożonych przy podaniu w dniu 18 stycznia 2000r.

Podanie złożono za numerem P.337931

Warszawa, dnia 28 grudnia 2000r.

PREZES

z up.   
dr Zenobiusz Miklasinśki  
WICEPREZES

## Sposób otrzymywania komponentów pakietu dodatków do paliw silnikowych

Pakiety dodatków stosowane do uszlachetniania benzyn silnikowych, oprócz substancji aktywnych o działaniu detergentowym, zawierają tzw. oleje nośne, które wspomagają ich działanie myjące. Dawniej były to oleje mineralne a obecnie, w zależności od charakteru substancji aktywnej, stosuje się również syntetyczne oleje nośne, które przeciwdziałają gromadzeniu się osadów i nagarów na zaworach dolotowych mieszanki paliwowo-powietrznej w silnikach benzynowych. M.in. do tego celu mogą być stosowane związki chemiczne typu polieterów.

Sposób otrzymywania tego typu dodatku detergentyjnego do paliw silnikowych został opisany w polskim opisie patentowym nr 175462. Techniczny nonylofenol lub dodecylofenol poddawano oksyalilenowaniu tlenkiem propylenu lub mieszaniną tlenku propylenu i tlenku etylenu wobec wodorotlenku potasu jako katalizatora i po odmineralizowaniu uzyskiwano komponent o lepkości od 93 do 118 mPa · s w 40 °C i liczbie hydroksylowej od 64 do 74 mg KOH/g, zawierający produkt oksyalkilenowania nonylofenolu lub dodecylofenolu tlenkiem alkilenowym w proporcji 6 do 18 moli tlenku na 1 mol alkilofenolu. Stosunek molowy tlenku propylenu i tlenku etylenu był utrzymywany w granicach 5:1 do 15:1 a łańcuch polioksyalkilenowany tworzony był w układzie nieuporządkowanym-random.

W literaturze patentowej można znaleźć wiele przykładów na otrzymywanie i stosowanie pakietów, zawierających komponenty dodatków do paliw silnikowych. W patencie USA nr 3615295 opisano otrzymywanie benzyny silnikowej z dodatkiem polioksyalkilenowanych alkilofenoli, które wpływają na obniżenie zawartości węglowodorów w gazach wylotowych. W opisie patentowym RP 170 272 przedstawiono metodę otrzymywania pakietu dodatków do benzyn silnikowych, w skład którego mogą wchodzić alkenylobursztynoimidy, alkenylobursztynoamidy, ich zmodyfikowane pochodne, otrzymywane zgodnie z opisem przedstawionym w pat. P 291 691, syntetyczne wyośniki będące karbaminianami lub oksyalkilowanymi alkilofenolami jak również substancje zapobiegające wybijaniu gniazd zaworów w silnikach nie posiadających utwardzanych gniazd zaworów. Podstawową zaletą tej wersji dodatku do benzyn silnikowych jest wysoka skuteczność działania, podwyższona stabilność termiczna a wprowadzenie syntetycznych wyośników wspomaga detergentowe działanie substancji aktywnych. Według opisu patentowego RP 172 553 w skład pakietu dodatków detergentowych do benzyn silnikowych wchodzi pochodne glikolu polipropylenowego z podstawioną jedną grupą funkcyjną -OH. Taki komponent według wynalazku ma

poprawiać własności detergentowe pakietu dodatków detergentowych w porównaniu z konwencjonalnymi dodatkami detergentowymi do benzyn. Związki typu polieterów przeciwdziałające gromadzeniu się osadów i nagarów w układzie dolotowym mieszanki paliwowo-powietrznej silników Z.I. przedstawiono w opisach patentowych EP 524783 A1 i EP 549253 A1. Formuły chemiczne tych związków są następujące:



gdzie : R = alkil o ilości atomów węgla od 7 do 30 lub alkilofenol

X = atom tlenu, siarki lub azotu

Z = podstawnik węglowodorowy o ilości atomów węgla od 1 do 30

x = od 2 do 4, y = od 6 do 30, m = 1 gdy X-atom tlenu lub siarki lub RX - H,

m = 2 gdy X = atom azotu, n i p ustalają stosunek  $C_xH_{2x}O$  do  $C_yH_{2y}O$

Według opisu patentowego US Patent 3 658 494 jako syntetyczne nośniki wchodzące w skład pakietów dodatków do benzyn silnikowych stosuje się pochodne glikolu lub innych alkoholi polihydroksylowych np. eter oxy-n-butyłowy glikolu etylenowego. Według opisu patentowego RP 172 553 pochodne polimerowe glikolu polipropylenowego z podstawionymi grupami -OH są stosowane łącznie z substancjami detergentowymi jako bardziej efektywne syntetyczne nośniki w porównaniu z opisanymi powyżej. Pochodne polieterowe mogą być również stosowane jako komponenty pakietów dodatków do olejów napędowych, według opisów patentowych RP 166 515 i RP 174 112 są nimi oksyalkilowane, korzystnie oksyetylowane i/lub oksypropylowane alkilofenole o średniej masie cząsteczkowej od 100 do 2000 daltonów, korzystnie od 800 do 1500. Również komponentami dodatków detergentowych do olejów napędowych mogą być według opisu patentowego JP 04114089 A pochodne oksyalkilacji bisfenoli i/lub ich pochodne estrowe.

Szczególne znaczenie w przypadku syntetycznego oleju nośnego posiada:

- charakter chemiczny substancji,
- własności fizyko-chemiczne,
- zawartość produktów ubocznych, mogących mieć negatywny wpływ na efektywność działania dodatku detergentowego.

Ze względu m.in. na współczynnik lepkości korzystnie jest stosować polieter o wyższych ciężarach cząsteczkowych, lecz zwiększenie stosunku molowego tlenu alkilenowego do alkilofenolu prowadzi zwykle do powstawania większej ilości niskocząsteczkowych poliglikoli, które w warunkach pracy silnika mają tendencję do rozkładu z wytworzeniem

czarnych osadów. Prowadząc proces oksyalkilenowania tlenkami alkilenu związków organicznych zawierających grupy hydroksylowe, sposobem według wynalazku uzyskuje się polietery zawierające pochodne alkoholi monohydroksylowych o średnim ciężarze cząsteczkowym 100 – 2000 daltonów, charakteryzujące się odpowiednimi parametrami fizyko-chemicznymi i bardzo dobrymi parametrami użytkowymi.

Proces według wynalazku polega na oksyalkilenowaniu tlenkami alkilenu związków organicznych, zawierających grupy hydroksylowe, w temperaturze 80 - 170°C w obecności zasadowych katalizatorów. Mieszaninę zawierającą 94,5 – 99,9 % masowych monoalkilofenoli z grupą alkilową o liczbie atomów węgla od 6 do 16, o wzorze według rysunku 1, i zawartości wody nie więcej niż 0,1 % masowych, oksyalkilenuje się tlenkiem etylenu lub tlenkiem propylenu w obecności nie więcej niż 5,0 % masowych alkoholi monohydroksylowych o wzorze ogólnym  $R_2-OH$ , gdzie  $R_2$  – grupa alkilowa o liczbie atomów węgla 1 – 4, do momentu uzyskania masy cząsteczkowej oksyalkilenowanego alkoholu nie mniejszej niż 100 daltonów i liczby hydroksylowej nie większej niż 150 mg KOH/g.. Korzystnie jest aby zawartość alkoholi monohydroksylowych wynosiła od 0,1 % masowych do 1,0 % masowych. Następnie produkty oksyalkilenowania kontaktuje się w temperaturze nie wyższej niż 150 °C z kwaśną żywicą jonowymienną w formie wodorowej, korzystnie z sulfonowymi grupami funkcyjnymi, zawierającą co najmniej 0,1 mol wody na 1 mol grup sulfonowych.

Przykłady 1 i 2 ilustrują sposób otrzymywania komponentów pakietu dodatków do paliw silnikowych według wynalazku a przykład 3 ilustruje stan techniki i jest przykładem porównawczym.

Korzyści ze stosowania wynalazku to poprawa jakości benzyn silnikowych poprzez zmniejszenie ich skłonności do emulgowania z wodą i 2 – 3 krotne zmniejszenie ilości nagarów i osadów w układzie dolotowym mieszanki paliwowo-powietrznej w silnikach benzynowych, oraz poprawa jakości olejów napędowych poprzez zmniejszenie ich tendencji do tworzenia nagarów na końcówkach rozpylaczy a tym samym do pogarszania i zakłócania rozpylenia paliwa w silnikach wysokoprężnych..

#### Przykład 1

Do reaktora ciśnieniowego o pojemności 6 m<sup>3</sup> załadowano 0,6 m<sup>3</sup> odpowiedniego alkilofenolu i wprowadzono katalizator alkaliczny w postaci roztworu w alkoholu monohydroksylowym, uzyskując mieszaninę do oksyalkilenowania o składzie podanym w tabeli 1. Następnie zawartość reaktora podgrzewano do temperatury ok. 130 °C i rozpoczyna-

no dozowanie tlenu alkilenu. Proces oksyalkilenowania prowadzono zachowując parametry przedstawione w tabeli 1 do uzyskania produktu zawierającego oksyalkilenowane alkohole o założonym ciężarze cząsteczkowym. Otrzymaną mieszaninę poreakcyjną kontaktowano z silnie kwaśną żywicą jonowymienną typu sulfonowanego kopolimeru styrenu z diwinylobenzenem o regulowanej zawartości wody, utrzymując parametry podane w tabeli 1.

Produkt o charakterystyce zamieszczonej w tabeli 2 był wykorzystywany do sporządzenia pakietu dodatków do paliw silnikowych.

Tabela 1

Skład mieszaniny do oksyalkilenowania,					Proces oksyalkilenowania			Kontaktowanie z kationitem			Nr prod.
Alkilofenol		Alkohol		Woda	Rodzaj tlenku alkilen.	Katalizator	T [°C]	Typ kationitu	T [°C]	$\frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{mol (-SO}_3\text{H)}}$	
	% wag.	Rodzaj	% wag.	% wag.							
heksylofenol	0,3	etanol	0,3	0,05	tlenek propylenu	KOH	140	żelowy	80	0,3	1
nonylofenol	0,9										
dodecylofenol	97,8										
heksylofenol	0,5	metanol	0,1	0,05	tlenek propylenu	KOH	150	makroporowaty	80	0,3	2
nonylofenol	1,2										
dodecylofenol	96,2										

Tabela 2

Nr produktu	Charakterystyka produktu		
	$M_{cz}$ oksyalkilenowanego alkilofenolu (daltony)	$M_{cz}$ oksyalkilenowanego alkoholu (daltony)	Liczba hydroks. mg KOH/g
1	890	835	42
2	1740	910	37

#### Pakiet dodatków nr 1

Do mieszalnika wyposażonego w mieszadło oraz ogrzewanie wprowadzono kolejno 150 kg produktu nr 1 o charakterystyce podanej w tabeli 1, 120 kg polibutenoaminy o zawartości chloru poniżej 100 mg / kg i masie cząsteczkowej 2100 daltonów oraz 730 kg frakcji naftowej o temperaturze zapłonu 65 °C. Kompozycje mieszano przez 4 godziny w temperaturze od 40 do 50 °C.

#### Pakiet dodatków nr 2

Do mieszalnika wyposażonego w mieszadło oraz ogrzewanie wprowadzono kolejno 150 kg produktu nr 2 o charakterystyce podanej w tabeli 1, 120 kg polibutenoaminy o zawartości chloru poniżej 100 mg / kg i masie cząsteczkowej 2100 daltonów oraz 730 kg frakcji naftowej o temperaturze zapłonu 65 °C. Kompozycje mieszano przez 4 godziny w temperaturze od 40 do 50 °C.

Do benzyny silnikowej o charakterystyce podanej w tabeli 3, dodano pakiet dodatków nr 1 lub nr 2. Skład otrzymanego paliwa silnikowego podano w tabeli 4.

Tabela 3

WŁASNOŚCI	BENZyna SILNIKOWA	
	A	B
Liczba oktanowa badawcza, LOB	95,6	94,6
Liczba oktanowa motorowa, LOM	84,5	87,5
Skład frakcyjny :		
do temp. 70 <sup>0</sup> C destyluje % ( m / m )	22,1	22,5
„ 100 <sup>0</sup> C „ „	46,5	53,5
„ 180 <sup>0</sup> C „ „	93,7	94,0
koniec destylacji, <sup>0</sup> C	211	198
Okres indukcyjny, min.	>360	>360
Zawartość ołowiu, g Pb / l	< 0,002	0,15
Zawartość EMTB, % ( m / m )	5,9	-
Gęstość, 20 <sup>0</sup> C, kg / m <sup>3</sup>	760	751

Tabela 4

Nr paliwa silnikowego	Typ benzyny	Nr pakietu dodatków	Ilość, mg/kg
1	A	1	800
2	A	2	800
3	A	1	1000
4	A	2	1000
5	B	1	800
6	B	2	800
7	B	1	1000
8	B	2	1000

Benzyny silnikowe A i B oraz paliwa silnikowe z oznaczone numerami od 1 do 8 poddano badaniom silnikowym według europejskiej normy CEC F-04-A-87, umożliwiającej ocenę czystości układu dolotowego mieszanki paliwowo-powietrznej w silniku Opel – Kadett. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5

BADANA BENZYNA	WYNIK BADANIA [ mg nagarów i osadów / zawór dolotowy ]
Benzyna silnikowa A	198
Paliwo silnikowe nr 1	40
„ „ nr 2	43
„ „ nr 3	24
„ „ nr 4	19
Benzyna silnikowa B	233
Paliwo silnikowe nr 5	25
„ „ nr 6	27
„ „ nr 7	15
„ „ nr 8	8

(\*) Kryterium spełnienia wymagań badania silnikowego:  
nie więcej niż 50 mg nagarów / zawór

Benzyny silnikowe A i B oraz paliwa silnikowe z przykładów od 1 do 8 poddano badaniom silnikowym według europejskiej normy CEC F-05-A-93, umożliwiającej ocenę czystości układu dolotowego mieszanki paliwowo-powietrznej w silniku Mercedes M 102 E. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6

BADANA BENZYNA	WYNIK BADANIA *) [ mg nagarów i osadów / zawór dolotowy ]
Benzyna silnikowa A	250
Paliwo silnikowe nr 1	25
„ „ nr 2	12
„ „ nr 3	30
„ „ nr 4	21
Benzyna silnikowa B	415
Paliwo silnikowe nr 5	35
„ „ nr 6	17
„ „ nr 7	40
„ „ nr 8	23

(\*) Kryterium spełnienia wymagań badania silnikowego:

nie więcej niż 30 mg nagarów / zawór dla benzyny silnikowej wg Światowej Karty Paliw ACEA.

Benzynę silnikową B oraz paliwa silnikowe oznaczone numerami od 5 do 8 poddano badaniu na skłonność do emulgowania z wodą. Wyniki przedstawiono w tabeli 7.



Tabela 7

BADANA BENZYNA	WYNIK BADANIA *)		
	Zmiana objętości warstwy wodnej [ ml ]	Wygląd powierzchni międzyfazowej [ pkt ]	Stopień rozdziału [ pkt ]
Benzyna silnikowa B	1	1	1
Paliwo silnikowe nr 5	1	1b	1
„ „ nr 6	1	2	2
„ „ nr 7	1	1b	1
„ „ nr 8	1	2	2

(\*) Dopuszczalny poziom oceny :

Zmiana objętości warstwy wodnej:	nie więcej niż 1 ml
Wygląd powierzchni międzyfazowej:	ocena max 2 pkt.
Stopień rozdziału:	ocena max 2 pkt.

### Przykład 2

Do reaktora ciśnieniowego o pojemności 6 m<sup>3</sup> załadowano 2 m<sup>3</sup> odpowiedniego alkilofenolu i wprowadzono katalizator wprowadzono katalizator alkaliczny w postaci roztworu w alkoholu monohydroksylowym, uzyskując mieszaninę do oksyalkilenowania o składzie podanym w tabeli 8. Następnie zawartość reaktora podgrzewano do temperatury ok. 130 °C i rozpoczynano dozowanie tlenu alkilenu. Proces oksyalkilenowania prowadzono z zachowaniem parametrów przedstawionych w tabeli 8 do uzyskania produktu zawierającego oksyalkilenowane alkohole o założonym ciężarze cząsteczkowym. Otrzymaną mieszaninę poreakcyjną kontaktowano z silnie kwaśną żywicą jonowymienną typu sulfonowanego kopolimeru styrenu z diwinylobenzenem o regulowanej zawartości wody, utrzymując parametry podane w tabeli 8.

Tabela 8

Skład mieszaniny do oksyalkilenowania,					Proces oksyalkilenowania			Kontaktowanie z kationitem			Nr prod.
Alkilofenol		Alkohol		Woda % wag.	Rodzaj tlenku alkilen.	Katali- zator	T [°C]	Typ kationitu	T [°C]	$\frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{mol (-SO}_3\text{H)}}$	
	% wag.	Rodzaj	% wag.								
heksylo- fenol	0,3	metanol	5,0	0,1	tlenek etylenu	NaOH	100	żelowy	120	0,1	3
nonylo- fenol	95.1										
dodecylo- fenol	0.1										
heksylo- fenol	0,2	izopro- panol	1,0	0,07	tlenek etylenu	NaOH	120	makropo- rowaty	100	0,1	4
nonylo- fenol	0,5										
dodecylo- fenol	99,0										

Produkt o charakterystyce zamieszczonej w tabeli 9 był wykorzystywany do sporządzenia pakietu dodatków do paliw silnikowych.

Tabela 9

Nr produktu	Charakterystyka produktu		
	M <sub>cz</sub> oksyalkilenowa- nego alkilofenolu (daltony)	M <sub>cz</sub> oksyalkilenowa- nego alkoholu (daltony)	Liczba hydroks. mg KOH
3	400	130	147
4	530	150	102

### Pakiet dodatków nr 3

Do mieszalnika wyposażonego w mieszadło oraz ogrzewanie wprowadzono kolejno 100 kg produktu nr 3 o charakterystyce podanej w tabeli 9, 100 kg alkenylobursztynoimidu o średniej masie cząsteczkowej 2350 daltonów, 100 kg zasady Mannicha o średniej masie cząsteczkowej 580 daltonów oraz 200 kg frakcji naftowej o temperaturze zapłonu 65 °C. Kompozycje mieszano przez 4 godziny w temperaturze od 40 do 50 °C.

### Pakiet dodatków nr 4

Do mieszalnika wyposażonego w mieszadło oraz ogrzewanie wprowadzono kolejno 150 kg produktu nr 4 o charakterystyce podanej w tabeli 9, 100 kg alkenylobursztynoimidu o średniej masie cząsteczkowej 2350 daltonów, 100 kg zasady Mannicha o średniej masie cząsteczkowej 580 daltonów oraz 200 kg frakcji naftowej o temperaturze zapłonu 65 °C. Kompozycje mieszano przez 4 godziny w temperaturze od 40 do 50 °C.

Do oleju napędowego o charakterystyce podanej w tabeli 10, dodano pakiet dodatków nr 3 lub nr 4. Skład otrzymanego paliwa silnikowego podano w tabeli 11.

Tabela 10

Własności oleju napędowego	O.n. A	O.n. B
Liczba cetanowa	50,9	49,0
Indeks cetanowy	52,5	50,4
Skład frakcyjny, °C		
początek wrzenia	184	175
10 % destyluje	213	207
50 " "	263	269
90 " "	328	350
koniec destylacji	354	378
Pozostałość po koksowaniu, % (m/m)	0,012	0,078
Zawartość siarki, % (m/m)	0,048	0,042
Gęstość, 20° C, g/cm <sup>3</sup>	0,831	0,837

Tabela 11

Nr paliwa silnikowego	Typ oleju napędowego	Nr pakietu dodatków	Ilość, mg/kg
9	A	3	500
10	A	4	500
11	B	3	500
12	B	4	500

Oleje napędowe A i B o charakterystyce podanej w tabeli 10 i otrzymane na ich bazie paliwa silnikowe oznaczone nr od 9 do 12 poddano badaniu silnikowemu wg procedury CEC PF 26 w silniku Peugeot XUD 9. W teście tym ocenia się tendencję oleju napędowego do tworzenia nagarów na końcówkach rozpylaczy a tym samym do pogarszania i zakłócania rozpylenia paliwa. Miarą oceny jest spadek przepływu powietrza przez końcówkę rozpylacza po zakończeniu testu w porównaniu z przepływem przed rozpoczęciem. Według Światowej Karty Paliw (World-Wide Fuel Charter, grudzień 1998) dopuszcza się max. 85 % ograniczenie przepływu powietrza przez końcówkę rozpylacza przy podniesieniu iglicy rozpylacza o 0,1 mm. Wyniki badań silnikowych przedstawiono w tabeli 12.

Tabela 12

Olej napędowy	Zmiana przepływu powietrza ( % )
Olej napędowy A	87
Paliwo silnikowe nr 9	65
Paliwo silnikowe nr 10	62
Olej napędowy B	91
Paliwo silnikowe nr 11	75
Paliwo silnikowe nr 12	65

### Przykład 3

Do mieszalnika wyposażonego w mieszadło oraz ogrzewanie wprowadzono kolejno 150 kg produktu otrzymanego sposobem według patentu PL 175 462 o średnim ciężarze cząsteczkowym 783 daltonów i liczbie hydroksylowej 78 mg KOH/g, 120 kg polibutenoaminy o zawartości chloru poniżej 100 mg / kg i masie cząsteczkowej 2100 daltonów oraz 730 kg frakcji naftowej o temperaturze zapłonu 65 °C. Kompozycje mieszano przez 4 godziny w temperaturze od 40 do 50 °C. Otrzymany w ten sposób pakiet dodatków oznaczono nr 5. Do benzyny silnikowej o charakterystyce podanej w tabeli 3, dodano pakiet dodatków nr 1 lub nr 2. Skład otrzymanego paliwa silnikowego podano w tabeli 13.

Tabela 13

Nr paliwa silnikowego	Typ benzyny	Nr pakietu dodatków	Ilość, mg/kg
13	A	5	800
14	A	5	1000
15	B	5	800
16	B	5	1000

Paliwa silnikowe z oznaczone numerami od 13 do 16 poddano badaniom silnikowym według europejskiej normy CEC F-04-A-87, umożliwiającej ocenę czystości układu dolotowego mieszanki paliwowo-powietrznej w silniku Opel – Kadett. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 14.

Tabela 14

BADANA BENZYNA	WYNIK BADANIA [ mg nagarów i osadów / zawór dolotowy ]
Paliwo silnikowe nr 13	85
„ „ nr 14	62
„ „ nr 15	72
„ „ nr 16	47

(\*) Kryterium spełnienia wymagań badania silnikowego:  
nie więcej niż 50 mg nagarów / zawór

Paliwa silnikowe z przykładów od 13 do 16 poddano badaniom silnikowym według europejskiej normy CEC F-05-A-93, umożliwiającej ocenę czystości układu dolotowego mieszanki paliwowo-powietrznej w silniku Mercedes M 102 E. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 15.

Tabela 15

BADANA BENZYNA	WYNIK BADANIA *) [ mg nagarów i osadów / zawór dolotowy ]
Paliwo silnikowe nr 13	79
„ „ nr 14	55
„ „ nr 15	72
„ „ nr 16	41

(\*) Kryterium spełnienia wymagań badania silnikowego:

nie więcej niż 30 mg nagarów / zawór dla benzyny silnikowej wg Światowej Karty Paliw ACEA.

RZECZNIK PATENTOWY  
*Habec*  
mgr Janina Habec  
nr wpisu 1808

## Zastrzeżenie patentowe

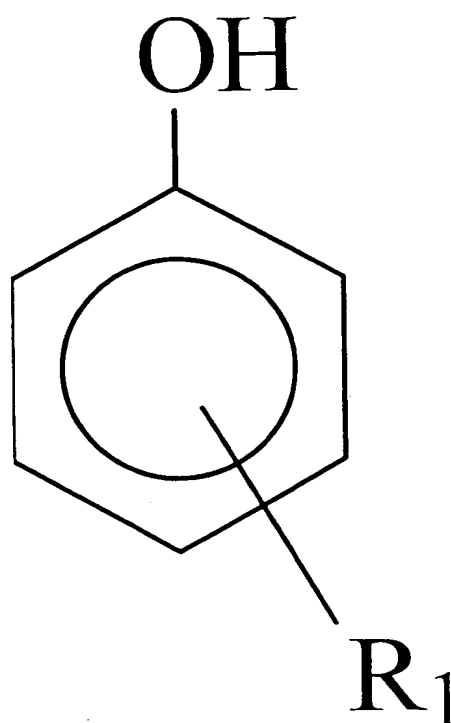
Sposób otrzymywania komponentów pakietu dodatków do paliw silnikowych metodą oksyalkilenowania tlenkami alkilenu związków organicznych, zawierających grupy hydroksylowe, w obecności zasadowych katalizatorów, w temperaturze 80 - 170 °C znamienny tym, że mieszaninę zawierającą 94,5 - 99,9 % masowych alkilofenoli o wzorze ogólnym według rysunku 1, gdzie  $R_1$  - grupa alkilowa o liczbie atomów węgla od 6 do 16, a także nie więcej niż 0,1 % masowych wody ( $H_2O$ ) i nie więcej niż 5,0 % masowych (korzystnie od 0,1 do 1,0 % masowych) alkoholi monohydroksylowych o wzorze ogólnym  $R_2-OH$ , gdzie  $R_2$  - grupa alkilowa o liczbie atomów węgla 1 - 4, oksyalkilenuje się tlenkiem etylenu lub tlenkiem propylenu do momentu uzyskania masy cząsteczkowej oksyalkilenowanego alkoholu nie mniejszej niż 100 daltonów i liczby hydroksylowej nie wyższej niż 150 mg KOH/g a następnie produkt syntezy kontaktuje się w temperaturze nie wyższej niż 150 °C z kwaśną żywicą jonowymienną w formie wodorowej, korzystnie z sulfonowymi grupami funkcyjnymi, zawierającą co najmniej 0,1 mol wody na 1 mol grup funkcyjnych.

RZECZNIK PATENTOWY

*Habrowska*  
mgr Janina Habrowska  
nr wpisu 1883

3 3 7 9 3 4

6



Rysunek 1

RZECZNIK PATENTOWY  
*Habrowska*  
mgr Janina Habrowska  
nr wpisu 1886



**Patent Office of the Republic of Poland**

**National Emblem of Poland**

**C E R T I F I C A T E**

Andrzej Krueger, Kędzierzyn-Koźle, Poland; Bogusław Tkacz, Kędzierzyn-Koźle, Poland; Winicjusz Stanik, Kraków, Poland; Leszek Ziemiański, Kraków, Poland; Kazimierz Chłodkowski, Kraków, Poland; Kazimierz Szymański, Kędzierzyn-Koźle, Poland; Ryszard Kościuk, Kędzierzyn-Koźle, Poland; Władysław Millan, Kędzierzyn-Koźle, Poland; Anna Rzodeczko, Kędzierzyn-Koźle, Poland; Jan Poskrobko, Kędzierzyn-Koźle, Poland; Wojciech Balcerowiak, Kędzierzyn-Koźle, Poland, Jerzy Jasienkiewicz, Kędzierzyn-Koźle, Poland; Petro Carbo Chem S.A., Gliwice, Poland, applied at the Patent Office of the Republic of Poland on 18<sup>th</sup> January, 2000, for a patent for the invention entitled: "Method for Obtaining Components of a Packet of Additives for Engine Fuels". The description of the invention, the patent claims and the drawings attached to this certificate are true copies of the documents submitted with the application on 18<sup>th</sup> January, 2000. The application was filed with the number P.337931. Warszawa, 28<sup>th</sup> December, 2000. President, oblong stamp: Zenobiusz Miklasiński D.Sc., Vice-President – signature illegible.

Round pressed seal with the National Emblem of Poland.



### **Method for Obtaining Components of a Packet of Additives for Engine Fuels**

Packets of additives used for engine petrols refining, apart from active substances of detergent action, also contain so called carrying oils which support their washing abilities. In the past they were mineral oils, but now depending upon the type of active substance, there are also used synthetic carrying oils which prevent accumulation of sediments and carbon deposits on air-fuel mixture inlet valves in petrol engines. For this purpose it is possible to use among others polyether type chemical compounds.

A method for obtaining this type of a detergent additive for engine fuels was described in the Polish patent no. 175462. Technical nonyl phenol and dodecyl phenol were exposed to oxyalkylenation with propylene oxide or a mixture of propylene oxide and ethylene oxide at the presence of potassium hydroxide as a catalyst, and after demineralisation there was obtained a component of the viscosity from 93 to 118 mPa \* s in 40°C and hydroxyl value from 64 to 74 mg KOH/g, containing the product of oxyalkylenation of nonyl phenol or dodecyl phenol with alkylene oxide in the proportion of 6 to 18 moles of oxide per 1 mole of alkyl phenol. The mole ratio of propylene

oxide and ethylene oxide was kept within the range 5:1 to 15:1 and the polyoxyalkylenated chain was formed in the random system.

In the patent literature there are many examples for obtaining and using packets containing components of additives for engine fuels. The US patent no. 3615295 described obtaining engine petrol with an additive of polyoxyalkylenated alkyl phenols which cause reduction of hydrocarbons content in exhaust gases.

In the Polish patent no. 170 272 there was presented a method for obtaining a packet of additives for engine petrols, which can include alkenylsuccinimides, alkenylsuccinamides, their modified derivatives, obtained according to the description presented in the patent no. P 291 691, synthetic carriers being carbamate or oxyalkylated alkyl phenols as well as substances preventing valve-seats damaging in engines which are not provided with hardened valve-seats. The basic advantage of this version of an additive for engine petrols is high effectiveness of action, increased thermal stability, and introduction of synthetic carriers aids detergent action of active substances. According to the Polish patent no. 172 553 a packet of detergent additives for engine petrols includes derivatives of polypropylene glycol with a substituted -OH functional group. Such a component according to the invention is to

improve detergent properties of the detergent additives packet in comparison to the conventional detergent additives for petrols. Polyether type compounds preventing accumulation of carbon and other deposits in the inlet system of air-fuel mixture of spark ignition engines were presented in the patents EP 524783 A1 and EP 549253 A1.

The chemical formulas of these compounds are as follows:



Where: R = alkyl of the carbon atoms number from 7 to 30 or alkyl phenol

X = atom of oxygen, sulphur or nitrogen

Z = hydrocarbon substituent of the carbon atoms number from 1 to 30

x = from 2 to 4, y – from 6 to 30,

m = 1 if X – atom of oxygen or sulphur

or RX – H, m = 2 if X = atom of nitrogen,

n and p fix the ratio of  $C_xH_{2x}O$  to  $C_yH_{2y}O$

According to the US patent 3 658 494 as synthetic carriers being in packets of additives for engine petrols there are used derivatives of glycol and other polyhydroxyl alcohols, for instance oxy-n-butyl ether of ethylene glycol. According to the Polish patent no. 172 553 polymer derivatives of polypropylene glycol with substituted –OH groups are used together with detergent substances, as more effective synthetic carriers in comparison to the above mentioned

ones. Polyether derivatives can be also used as components of packets of additives for diesel fuels, according to the Polish patents 166 515 and 174 112, they are oxyalkylated, preferably oxyethylated and/or oxypropylated, alkyl phenols of the average molecular weight from 100 to 2000 daltons, preferably from 800 to 1500. Detergent additives components for diesel fuels can also be according to the patent JP 04114089 A – derivatives of oxyalkylation of bisphenols and/or their ester derivatives.

In case of synthetic carrier oil special importance is in:

- \* chemical type of the substance
- \* physical and chemical properties
- \* content of by-products which can affect effectiveness of detergent additive action.

Taking into consideration among others a viscosity coefficient, it is favourable to use polymers of higher molecular weights, however, increase of mole ratio of alkylene oxide to alkyl phenol usually leads to higher quantity of low-molecular polyglycols which in the engine work conditions have a tendency to be decomposed forming black deposits. Running the process of oxyalkylenation of organic compounds containing hydroxyl groups with alkylene oxides according to the invention there are obtained polyethers containing derivatives of monohydroxyl

alcohols of the average molecular weight 100 – 200 daltons having corresponding physical and chemical properties and very good usable parameters.

The process according to the invention consists in oxyalkylation of organic compounds containing hydroxyl groups with alkylene oxides at the temperature 80 – 170°C at the presence of basic catalysts. The mixture containing 94.5 – 99.9% by mass of monoalkyl phenols with an alkyl group of the carbon atoms number from 6 to 16, of the formula according to Fig.1 and the water content not more than 0.1% by mass, is oxyalkylated with ethylene oxide or propylene oxide at the presence of not more than 5.0% by mass of monohydroxyl alcohols of the general formula  $R_2-OH$ , where  $R_2$  – alkyl group of the carbon atoms number from 1 to 4, up to the moment of obtaining the molecular weight of oxyalkylated alcohol not lower than 100 daltons and the hydroxyl number not higher than 150 mg KOH/g. It is favourable to obtain monohydroxyl alcohols content from 0.1% by mass to 1.0% by mass. Next the products of oxyalkylation are contacted at the temperature of 150°C with acid ion-exchange resin in the hydrogen form, preferably with functional sulfo groups, containing at least 0.1 mole of water per 1 mole of sulfo groups.

Examples 1 and 2 illustrate a method for obtaining components of a packet of additives for engine fuels

according to the invention and Example 3 illustrates the technological state and it is a comparative example.

The advantages of using the invention are improvement of engine fuels quality due to reduction of their tendency to emulsify with water and 2 – 3 times reduction of sediments and carbon deposits in the inlet system of air-fuel mixture in petrol engines as well as improvement of diesel fuels quality by reduction of their tendency to form carbon deposits on sprayer ends and in consequence to deteriorate and disturb fuel spraying in diesel engines.

#### Example 1

A pressure reactor of the volume  $6 \text{ m}^3$  was loaded with  $0.6 \text{ m}^3$  of corresponding alkyl phenol and added alkaline catalyst in the form of solution in monohydroxyl alcohol, thus there was obtained a mixture for oxyalkylenation of the composition presented in Table 1. Next, the contents of the reactor were heated up to the temperature of  $130^\circ\text{C}$  and dosing of alkylene oxide was started. The process of oxyalkylenation was run at the parameters presented in Table 1 up to obtaining the product containing oxyalkylenated alcohols of the assumed molecular weight. The obtained post-reaction mixture was contacted with strongly acid ion-exchange resin of the type of sulfonated copolymer of styrene with divinylbenzene of controlled water

content while maintaining the parameters presented in Table 1.

The product of the characteristics given in Table 2 was used to make a packet of additives for engine fuels.

Table 1

Composition of the mixture for oxyalkylenation					Process of oxyalkylenation			Contacting cation exchanger			Pr. no.
Alkyl Phenol	% b.w	Alcohol type	% b.w.	Water % b.w.	Type of alkyl. oxide	Catalyst	T [°C]	type of cat. ex.	T [°C]	mole $\frac{H_2O}{(-SO_3H)}$	
hexyl-phenol	0.3	ethanol	0.3	0.05	propylene oxide	KOH	140	gel	80	0.3	1
nonyl-phenol	0.9										
dodecyl phenol	97.8										
hexyl phenol	0.5	methanol	0.1	0.05	propylene oxide	KOH	150	macro-por.	80	0.3	2
nonyl phenol	1.2										
dodecyl phenol	96.2										



Table 2

Product Number	Product Characteristics		
	M. m. of oxyalkylenated alkyl phenol (daltons)	M. m. of oxyalkylenated alcohol (daltons)	Hydroxyl number mg KOH/g
1	890	835	42
2	1740	910	37

#### Packet of Additives No.1

Into a mixer provided with an agitator and heating there were added in sequence: 150 kg of the product no.1 of the characteristics given in Table 1, 120 kg of polybuteneamine of the chlorine content below 100 mg/kg and the molecular mass 2100 daltons and 730 kg of naphtha fraction of the ignition temperature 65°C. The components were being mixed for 4 hours at the temperature from 40 to 50°C.

#### Packet of Additives No. 2

Into a mixer provided with an agitator and heating there were added in sequence: 150 kg of the product no. 2 of the characteristics given in Table 1, 120 kg of polybuteneamine of the chlorine content below 100 mg/kg and the molecular mass 2100 daltons and 730 kg of naphtha fraction

of the ignition temperature 65°C. The components were being mixed for 4 hours at the temperature from 40 to 50°C. Engine petrol of the characteristics presented in Table 3 was added a packet of additives no.1 or no.2. The composition of the engine petrol was presented in Table 4.

Table 3

Properties	Engine petrol	
	A	B
Testing octane number, TON	95.6	94.6
Motor octane number, MON	84.5	87.5
Fraction contents:		
up to 70°C distilled % (m/m)	22.1	22.5
"    100°C    "    "	46.5	53.5
"    180°C    "    "	93.7	94.0
end of distillation, °C	211	198
Induction period, min.	>360	>360
Lead content, g Pb/l	<0.002	0.15
Content of methyltert-butyl ether % (m/m)	5.9	-
Density, 20°C, kg/m <sup>3</sup>	760	751

Table 4

Engine fuel Number	Type of petrol	Additives packet number	Quantity mg/g
1	A	1	800
2	A	2	800
3	A	1	1000
4	A	2	1000
5	B	1	800
6	B	2	800
7	B	1	1000
8	B	2	1000

Engine petrols A and B and engine fuels marked from 1 to 8 underwent engine tests according to the European standard CEC F-04-A-87 making possible estimation of purity of the air-fuel mixture inlet system in the Opel-Kadett engine. The tests results were presented in Table 5.

Table 5

Tested petrol	Test result [mg carbon deposit and sediment/ /inlet valve]
Engine petrol A	198
Engine fuel no.1	40
" " no.2	43
" " no.3	24
" " no.4	19
Engine petrol B	233
Engine fuel no.5	25
" " no.6	27
" " no.7	15
" " no.8	8

(\*) criterion of engine tests requirements meeting:  
not more than 50 mg of carbon deposit/valve

Engine petrols A and B and engine fuels from 1 to 8 underwent engine tests according to the European standard CEC F-05-A-93 making possible estimation of purity of the air-fuel mixture inlet system in the engine of Mercedes M 102 E. The tests results were presented in Table 6.

Table 6

Tested petrol	Test result *) [mg carbon deposit and sediment/ /inlet valve]
Engine petrol A	250
Engine fuel no. 1	25
" " no. 2	12
" " no. 3	30
" " no. 4	21
Engine petrol B	415
Engine fuel no. 5	35
" " no. 6	17
" " no. 7	40
" " no. 8	23

(\*) criterion of engine tests requirements meeting:  
not more than 30 mg of carbon deposit / valve for  
engine petrol according to the World Fuel Chard ACEA.  
Engine petrol B and engine fuels marked from 5 to 8  
underwent tests for their tendency to emulsify with water.  
The results were presented in Table 7.

Table 7			
Tested petrol	Test result *)		
	Water layer volume change [ml]	Interphase surface appear. [p.]	Distribution degree [p.]
Engine petrol B	1	1	1
Engine fuel no. 5	1	1b	1
" " no. 6	1	2	2
" " no. 7	1	1b	1
" " no. 8	1	2	2

(\*) Permissible level of estimation:

- change of water layer volume: not more than 1 ml
- interphase surface appearance: estimation max. 2 points
- distribution degree: estimation max. 2 points.

### Example 2

Into a vacuum reactor of the volume  $6 \text{ m}^3$  there were loaded:  $2 \text{ m}^3$  of corresponding alkyl phenol and a alkaline catalyst in the form of monohydroxyl alcohol, thus obtaining a mixture for oxyalkylenation of the composition given in Table 8. Next, the contents of the reactor were heated up to the temperature of  $130^\circ\text{C}$  and alkylene oxide dosing was started. The process of oxyalkylenation was run at the parameters presented in Table 8 up to obtaining the product containing oxyalkylenated alcohols of the assumed

molecular weight. The obtained post-reaction mixture was contacted with strongly acid ion exchange resin of the type of sulfonated copolymer of styrene with divinyl benzene of the controlled water content, while maintaining the parameters given in Table 8.

Table 8

Composition of the mixture for oxyalkylenation					Process of oxyalkylenation			Contacting cation exchanger			Pr no
Alkyl-phenol	%	Alcohol		Water	Type of alkyl. oxide	Catalyst	T [°C]	type of cat. ex.	T [°C]	mole H <sub>2</sub> O mole (-SO <sub>3</sub> H)	
	b.w.	type	% b.w.	% b.w.							
hexyl-phenol	0.3				ethylene oxide	NaOH	100	gel	120	0.1	3
nonyl-phenol	95.1	methanol	5.0	0.1							
dodecyl-phenol	0.1										
hexyl-phenol	0.2				ethylene oxide	NaOH	120	macro-por	100	0.1	4
nonyl-phenol	0.5	isopropanol	1.0	0.07							
dodecyl-phenol	99.0										

The product of the characteristics presented in Table 9 was used to make a packet of additives for engine fuels.

Table 9

Product Number	Product characteristics		
	m.m. of oxyalkylated alkyl phenol (daltons)	m.m. of oxyalkylated alcohol (daltons)	hydroxy number mg of KOH
3	400	130	147
4	530	150	102

#### Packet of Additives No. 3

Into a mixer provided with an agitator and heating there were added in sequence: 100 kg of the product no. 3 of the characteristics given in Table 9, 100 kg of alkenyl-succinimide of the average molecular mass 2350 daltons, 100 kg of Mannich base of the average molecular mass 580 daltons and 200 kg of naphtha fraction of the ignition temperature 65°C. The components were being mixed for 4 hours at the temperature from 40 to 50°C.

#### Packet of Additives No. 4

Into a mixer provided with an agitator and heating there were added in sequence: 150 kg of the product no.4 of the



characteristics given in Table 9, 100 kg of alkenyl-succinimide of the average molecular mass 2350 daltons, molecular mass 2100 daltons, 100 kg of Mannich base of the average molecular mass 580 daltons and 200 kg of naphtha fraction of the ignition temperature 65°C. The components were being mixed for 4 hours at the temperature from 40 to 50°C.

Diesel fuel of the characteristics given in Table 10 was added a packet of additives no.3 or no.4. The composition of the engine fuel was presented in Table 11.

Table 10

Diesel Fuel Properties	Diesel Fuel A	Diesel Fuel B
Cetane number	50.9	49.0
Cetane index	52.5	50.4
Fraction composition, °C		
boiling start	184	175
10% distillates	213	207
50%       "	263	269
90%       "	328	350
distillation end	354	378
Post-coking residue, % (m/m)	0.012	0.078
Sulphur content, % (m/m)	0.048	0.042
Density, 20°C, g/cm <sup>3</sup>	0.831	0.837

Table 11

Engine Fuel Number	Diesel Fuel Type	Additives Packet Number	Quantity, mg/kg
9	A	3	500
10	A	4	500
11	B	3	500
12	B	4	500

Diesel fuels A and B of the characteristics given in Table 10 and engine fuels obtained on the basis of them, marked from 9 to 12, underwent engine testing according to the procedure CEC PF 26 in an engine of Peugeot XUD 9. The test estimates a tendency of diesel fuel to form carbon deposits at the sprayers ends, and thus to deteriorate and disturb fuel spraying. The criterion of estimation is reduction of air flow through a sprayer end after the test is over in comparison to its flow before it is started. The World-Wide Fuel Charter of December 1998 accepts max. 85% reduction of air flow through a sprayer end with needle lifting for 0.1 mm. The engine tests results were presented in Table 12.

Table 12

Diesel Fuel	Air Flow Change (%)
Diesel fuel A	87
Engine fuel no. 9	65
Engine fuel no. 10	62
Diesel fuel B	91
Engine fuel no. 11	75
Engine fuel no. 12	65

Example 3

Into a mixer provided with an agitator and heating there were added in sequence: 150 kg of the product obtained according to the method of the patent PL 175 462 of the average molecular weight 783 daltons and the hydroxyl group 78 mg KOH/g, 120 kg of polybutene-amine of chlorine content below 100 mg/kg and the molecular mass 2100 daltons and 730 kg of naphtha fraction of the ignition temperature 65°C. The composition was being mixed for 4 hours at the temperature from 40 to 50°C. The packet of additives thus obtained was marked no.5. Engine petrol of the characteristics presented in Table 3 was added the packet of additives no. 1 or no. 2. Composition of obtained engine fuel was presented in Table 13.

Table 13			
Engine Fuel Number	Petrol Type	Additives packet Number	Quantity, mg/kg
13	A	5	800
14	A	5	1000
15	B	5	800
16	B	5	1000

Engine fuels marked from 13 to 16 underwent engine testing according to the European standard CEC F-04-A-87 making possible estimation of purity of the fuel-air mix inlet system in an engine of Opel-Kadett. The test results were presented in Table 14.

Table 14	
Tested Petrol	Test Result *) mg of carbon deposits and sediments/ / inlet valve
Engine fuel no. 13	85
" " no. 14	62
" " no. 15	72
" " no. 16	47

(\*) Criterion of engine test requirements fulfilling:  
not more than 50 mg of carbon deposits/valve.

Engine fuels of the examples from 13 to 16 underwent engine tests according to the European standard CEC F-05-A-93 making possible estimation of purity of the fuel-air mix inlet system in an engine of Mercedes M 102 E. The tests results were presented in Table 15.

Tested Petrol	<div>Table 15</div> <div>Test Result *)</div> <div>mg of carbon deposits and sediments/</div> <div>/inlet valve</div>
Engine fuel no. 13	79
" " no. 14	55
" " no. 15	72
" " no. 16	41

(\*) Criterion of engine test requirements fulfilling: not more than 30 mg of carbon deposits/valve for engine petrol according to the World Fuel Charter ACEA.

Oblong stamp: Patent Attorney, Janina Habrowska M.Sc., Entry Number 1886 – signature illegible.

### Claim

Method for obtaining components of a packet of additives for engine fuels by oxyalkylenation of organic compounds containing hydroxyl groups by means of alkylene oxide at the presence of basic catalysts, at the temperature 80 – 170°C, characteristic in that the mixture containing 94.5-99.9% by mass of alkyl phenols of the general formula according to Fig. 1, where  $R_1$  – alkyl group of the carbon atoms number from 6 to 16 and not more than 0.1% by mass of water ( $H_2O$ ) and not more than 5.0% by mass (preferably from 0.1 to 1.0 by mass) of monohydroxyl alcohols of the general formula  $R_2-OH$ , where  $R_2$  – alkyl group of the carbon atoms number from 1 to 4, is oxyalkylenated with ethylene oxide or propylene oxide up to the moment of obtaining the molecular mass of oxyalkylenated alcohol not lower than 100 daltons and the hydroxyl number not higher than 150 mg of KOH/g, and next

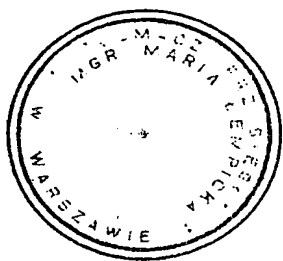
the product of synthesis is contacted at the temperature not higher than 150°C with acid ion-exchange resin in the hydrogen form, favourably with functional sulfo groups, containing at least 0.1 mole of water per 1 mole of functional groups.

Oblong stamp: Patent Attorney, Janina Habrowska M.Sc.  
Entry Number 1886 – signature illegible.

XX

I, Maria Łempicka in my capacity as a sworn translator, hereby certify the above translation to be in accordance with the original document in the Polish language.

Warsaw, 5<sup>th</sup> January, 2001. Reg.No.01/2001 -



  
**MARIA ŁEMPICKA M. A.**  
SWORN TRANSLATOR  
ul. Opaczewska 12 m. 22  
02-368 Warszawa, tel. 659-03-85

P- 337931

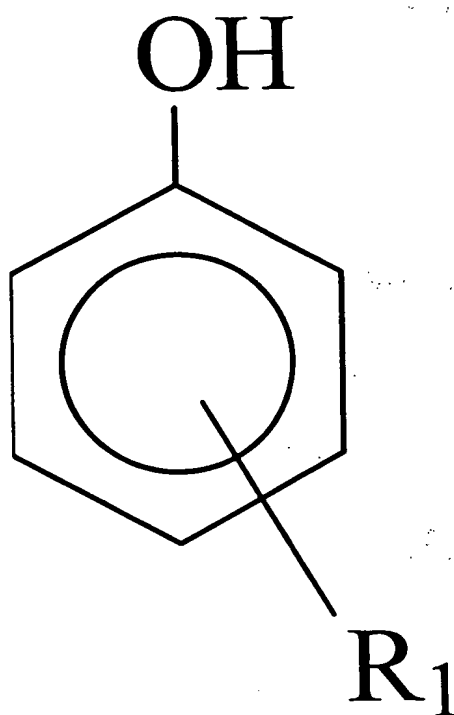


Fig. 1

Rysunek 1

Patent Attorney  
signature  
Janina Habrowska M, Sc.  
entrynno. 1886

RZECZNIK PATENTOWY  
*Janina*  
mgr Janina Habrowska  
nr wpisu 1886